

地域素材としての温泉水の検討

— 化学成分に注目した教材化を目指して —

本 山 政 司 *

この研究は、松之山地区の温泉水の化学成分に注目し、教材化のための基礎的検討を行ったものである。その結果、濃縮方法の工夫により、温泉水20 l中にわずか100mgしか含まれていないヨウ素を42mgの単体として取り出せること(収率42%)、また、温泉水をコロイド凝集剤として豆腐作りにそのまま利用できることが明らかになった。これらをもとに、温泉水の教材化について言及している。

1. はじめに

理科の学習では、自然の事象や身近な生活の中から問題を見つけていく力を重視している。そのため身近な地域素材を開発・活用し、子供達の自然を見る目を育てることが極めて重要である。しかしながら、物理・化学分野での取り組みは不活発であり、とくに学習と子供達の生活とがかけ離れる傾向にあると考えられる。

そこで本研究では、身近な地域素材として松之山地区の温泉水の化学成分に着目し、教材化を目指して検討することにした。まず、温泉水の化学成分について実際の分析を行い、その特徴について検討した。次に、特に2つの化学成分に注目して教材開発を試みた。すなわち、微量ではあるが海水の125倍も濃く、また小、中、高等学校でよく使われていてなじみの深いヨウ素を、単体として取り出すこと、もう一つは、松之山地区の地質の特性¹⁾を反映して多量に含まれているカルシウムイオンを利用することである。

以下にその概要を報告する。

2. 松之山地区の温泉水の化学成分

(1) 採水地と温泉水の概要

県南西部に位置する松之山町は豪雪と地すべりで知られている。松之山温泉はグリーンタフから湧出する温泉であり、背斜構造に伴う油田地帯の高カ²⁾ン泉として瀬波温泉と並ぶ代表例である。

分析する温泉は、図1のA-鷹の湯、B-鏡の湯、C-庚申の湯の3種類である。なお、鷹の湯1号泉A₁と2号泉A₂



図1 松之山地区の温泉水の湧出地と地質

表1 温泉・湧出量・泉質

記号	温泉名	泉温(°C)	湧出量(l/分)	泉質
A ₁	鷹の湯1号泉	84.0	60	Na・Ca 塩化物泉
A ₂	鷹の湯2号泉	92.4	93	Na・Ca 塩化物泉
B	鏡の湯	79.0	22	Na・Ca 塩化物泉
C	庚申の湯	37.0	33	Na 塩化物泉

* 理科長期研修員 (東頸地区理科教育センター・松之山町立松里小学校)

は一ヶ所のタンクに集められているため、混合温泉ということになる。以下温泉名は、A、B、Cと記す。表1は温泉分析書（A、Bは昭和57年、Cは昭和39年の分析値：松之山町役場）によるものだが、各温泉水ともに塩分濃度は約1.6%と高く、泉温の高いことも大きな特徴である。

(2) 温泉水の分析結果

分析した項目、方法は表2、表3にまとめたとおりである。分析法の詳細については、半谷高久著「水質調査法」³⁾、及びJISの「工場排水試験法」⁴⁾によった。

表2 温泉水のpH及び比導電率

分 析 項 目	測 定 方 法	A. 鷹の湯	B. 鏡の湯	C. 庚申の湯
pH	携帯用ガラス電極メーター（日立－堀場－7型）	7.6	7.4	7.4
比導電率(m Ω /cm)	電導度計（東亜電波KK数字式CM-2型）	23.4	23.6	24.5

表3 温泉水1 l中に含まれる陽イオン・陰イオンの主な成分（濃度及び重量%）

分析項目	成 分	分析方法	A. 鷹の湯		B. 鏡の湯		C. 庚申の湯	
			mg/l	%	mg/l	%	mg/l	%
陽イオン	ナトリウムイオン (Na ⁺)	炎光光度法	3750.0	62.61	3500.0	63.11	5500.0	95.11
	カリウムイオン (K ⁺)	炎光光度法	310.0	5.18	160.0	2.88	30.0	0.52
	マグネシウムイオン (Mg ²⁺)	EDTA法	32.4	0.54	56.0	1.01	59.0	1.02
	カルシウムイオン (Ca ²⁺)	EDTA法	1897.0	31.67	1830.0	33.00	194.0	3.35
	陽イオン 計	—	5989.4	100.00	5546.0	100.00	5783.0	100.00
	分析書による陽イオン 計	—	5677.4	—	5613.0	—	5967.0	—
陰イオン	塩化物イオン (Cl ⁻)	モ ー ル 法	9121.0	97.89	9079.0	97.87	9036.0	83.95
	硫酸イオン (SO ₄ ²⁻)	比 濁 法	64.0	0.69	77.0	0.83	0	0
	炭酸水素イオン (HCO ₃ ⁻)	アルカリ度	128.1	1.37	116.4	1.25	1720.8	15.99
	よう化物イオン (I ⁻)	吸光光度法	5.0	0.05	5.0	0.05	6.4	0.66
	陰イオン 計	—	9318.1	100.00	9277.4	100.00	10763.2	100.00
	分析書による陰イオン 計	—	9253.2	—	9140.0	—	9582.0	—

(3) 考 察

A、B、Cの3つの温泉水ともに、陽・陰イオンの分析値の合計が分析書の総計値とほぼ一致している。

また、陽イオンと陰イオンの総電荷量も一致していることから、上のデータは各温泉水の化学成分の全体像を表しているといえる。高カン泉の名称どおり、いずれも塩分濃度が高く、主成分は塩化ナトリウムである。AとBは全体によく似ているが、カルシウムイオンと炭酸水素イオンの含量については、Cだけが特異な値を示している。また、ヨウ素イオンについては、A、Bは5mg/l、Cは6.4mg/lとほぼ同じ含有量であった。

次に、よく知られているかん水（ブライン）の一つである海水⁵⁾とA温泉水との成分比較を行った(図2)。

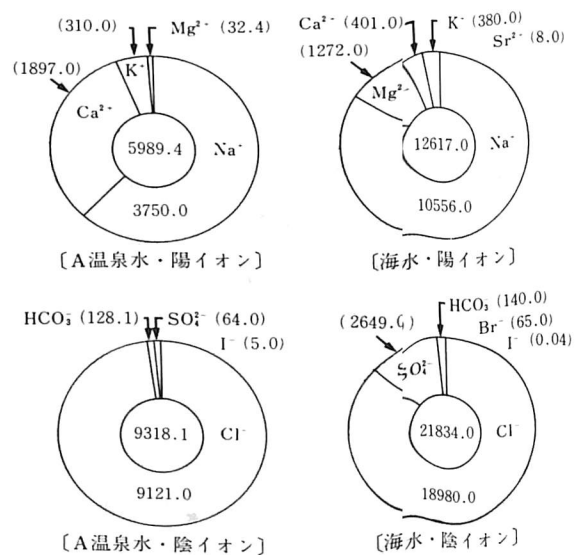


図2 A温泉水と海水の主な成分比較(mg/l)

A温泉水は海水とよく似ているが、総塩分濃度は約半分である。しかし、カルシウムイオンは海水の約5倍も含まれており、マグネシウムイオンと合わせて考えてもコロイドの凝集剤として海水なみの働きが十分に期待できる。一方、ヨウ素は微量しか含まれていないが、海水のヨウ素濃度 0.04mg/l に比較すると、その125倍も高濃度である。ヨウ素は小、中、高等学校にわたっていろいろな形で使われている物質であり、もし単体として比較的簡易に取り出すことができるならば、教材としての可能性が高い。以下、この2つの化学成分について教材化を目指して具体的な検討を加える。なお、3種類の温泉のうち、Aだけが町有で湧出量も多いことから、今後の実験ではA温泉水（以下、温泉水と表記）を使っていくことにした。また、単体のヨウ素は I_2 、ヨウ素イオンは I^- 、ヨウ素酸イオンは IO_3^- などと、本文中でも必要に応じて化学式の表記を用いる。

3. 温泉水からヨウ素を取り出す

学校におけるヨウ素の利用は、光合成によるデンプンの生成、消化吸収におけるデンプンの糖化の検出など、ヨウ素デンプン反応を中心としたものである。また、海草からのヨウ素の単離や、三態変化における昇華の代表物質としても活用されている。このように、なじみの深いヨウ素を、“風呂水”としてしか見ていなかった温泉水から実際に取り出すことができ、それを指導過程にきちんと位置づけるならば、子供達の地域の自然や物質を見る目が変わってくるものと期待される。

(1) 濃縮単離法の選択と工程の概要

ヨウ素の製造は、かん水のヨウ素濃度が 40mg/l 以上のとき工業的に採算がとれるとされている。また、製造技術としては濃縮にポイントがあり、現在、追い出し法とイオン交換樹脂法が使われている。⁹⁾

学校で、温泉水中の微量なヨウ素（ 5mg/l ）を取り出すことを考え、収率を高く、装置をコンパクトかつ簡易なものにするため、イオン交換樹脂法を選んだ。その主な工程は次のとおりである。

1. 酸化………温泉中に含まれている I^- を酸化し、 I_2 にする。
2. 吸着……… I_2 になったヨウ素をイオン交換樹脂に捕そく吸着させる。
3. 溶離………吸着した樹脂からヨウ素を溶離させる。
4. 折出分離………溶離液から I_2 を折出させ、単体として取り出す。

以下、ヨウ素含量の定量方法を述べた後、1～4の工程にそって検討結果を述べる。

(2) ヨウ素含量の定量方法

JISの「工場排水試験法」⁴⁾によれば、ヨウ化物イオンの定量には吸光光度法と滴定法があるが、測定の迅速性を考慮して吸光光度法を採用した。その概要と留意点は、次のとおりである。

〔準備〕 ①分液ロート： 100ml ②光度計：光電分光光度計又は光電光度計 ③硫酸（18N） ④四塩化炭素 ⑤亜硝酸ナトリウム ⑥尿素溶液（1W/V%） ⑦無水硫酸ナトリウム ⑧ヨウ化物イオン標準液（ $1\text{mg I}^-/\text{ml}$ ）：ヨウ化カリウム 1.31g をとり、水に溶かしてメスフラスコ 1l に入れ、水を標線まで加える。⑨ヨウ化物イオン標準液（ $0.1\text{mg I}^-/\text{ml}$ ）：使用時にヨウ化物イオン標準液（ $1\text{mg I}^-/\text{ml}$ ）をメスフラスコで10倍希釈する。

〔操作〕 ①試料の滴量（ I^- として $0.1\sim 5\text{mg}$ を含む）を分液ロート 100ml にとり、水を加えて約 50ml とする。
 ②硫酸 1ml と亜硝酸ナトリウム 0.5g を加えて振り混ぜる。（注1）
 ③四塩化炭素 10ml を加え、2分間激しく振り混ぜた後、放置する。

- ④四塩化炭素を別の分液ロート 100ml に移す。再び水層に四塩化炭素 10ml を加えて抽出し、得られた四塩化炭素層を先の四塩化炭素層に合わせる。(注 2)
- ⑤四塩化炭素を入れた分液ロートに尿素溶液 50ml を加え、2 分間激しく振り混ぜて四塩化炭素層を洗浄する。
- ⑥約 5 分間放置した後、四塩化炭素層を無水硫酸ナトリウム約 1 g を入れた共せん三角フラスコ 30ml (試験管) に移し、振り混ぜて脱水する。(注 3)
- ⑦四塩化炭素層の一部を吸収セルに移し、四塩化炭素を対照液として波長 515 nm で吸光度 (A_{515}) を測定する。
- ⑧空試験として水 50ml をとり②～⑦の操作を行って、試料について得た吸光度を補正する。
- ⑨検量線からヨウ化物イオンの量を求め、試料中のヨウ化物イオンの濃度 ($\text{mg I}^-/\text{l}$) を算出する。
- (注 1) このとき褐色の NO_2 ガスが発生する。
- (注 2) 2 回に分けた方がヨウ素をより完全に抽出できる。
- (注 3) 亜硝酸ナトリウムが過剰に入っているため濁りが生じる。

上記の操作によって得られた検量線のグラフ (図 3) より、

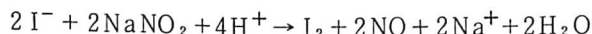
$$\text{I}^- \text{ 含有量 (mg)} = A_{515} \times 6.25$$

$$\text{I}^- \text{ 濃度 (mg/l)} = \text{I}^- \text{ 含有量} \times 1,000 / \text{試料体積}$$

の 2 つの式が得られる。

(3) 酸化工程

一般的には次亜塩素酸ナトリウムが用いられているが、⁶⁾ 有効塩素量が一定していないこと、また酸化力が強く、 I_2 を通り越して IO_3^- まで酸化され⁷⁾、 I_2 の回収率が低いことなどの問題点がある。そこで、次亜塩素酸ナトリウムは用いず、酸化力の穏やかな亜硝酸ナトリウム (NaNO_2) による酸化を試みた。 I^- との反応式は次のとおりである。



NaNO_2 は pH によって酸化力が大きく変化し、この反応では、pH を 2 以下にしておかなければならない⁷⁾。図 4 より、温泉水 1 l を pH 2 以下にするには、 $18\text{N} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ を 1ml 加えればよいことがわかる。またこの系に NaNO_2 を大過剰に加えても pH の変化は認められない。

次に、温泉水中の I^- を完全に酸化するのに必要な NaNO_2 の量を求める。先に述べた JIS の吸光度法によるヨウ素の分析では、反応速度の遅いことを考慮して当量の 180 倍もの NaNO_2 を用いている。しかし、 NaNO_2 は劇物であり、酸化の際に NO_2 ガスを発生したり、大過剰に入れると四塩化炭素層を強く濁らせたりする。また、コストの点からも最小限に押さえる必要がある。図 5 は NaNO_2 の量と生成するヨウ素の量 (A_{515}) の関係を調べたものである。温泉水 50ml に NaNO_2 を加えていくと連続的に吸光度が増加し、4mg (当量の 30 倍に相当) のところでプラトーに達

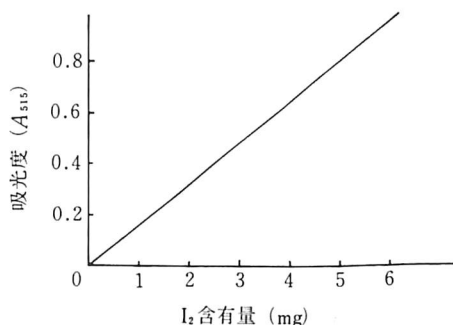


図 3 ヨウ素含有量と吸光度の関係

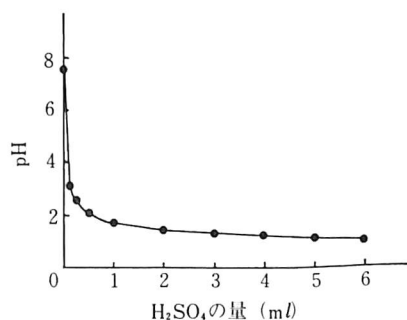


図 4 H_2SO_4 による温泉水の pH の変化 (温泉水 1 l, $18\text{N} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 使用)

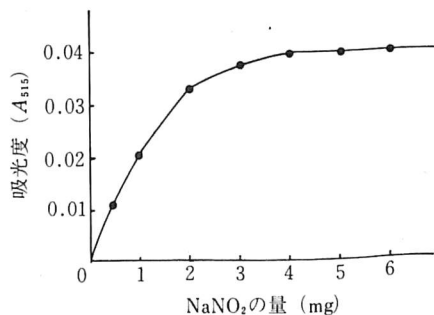
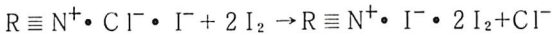


図 5 NaNO_2 によるヨウ素の生成量の変化 (温泉水 50ml $\cdot 18\text{N} \text{H}_2\text{SO}_4$ 0.05ml)

する。その時の吸光度0.04は、ヨウ素濃度5mg/l、すなわち完全酸化に相当している。このことから本操作法において、ヨウ素を完全に酸化するのに必要な最小限のNaNO₂の量は、化学量論的にも速度論的にも、温泉水1 lあたり80mgであることがわかった。

(4) 吸着工程

イオン交換樹脂アンバーライトIRA-400（500ml、3,500円）は、静電引力と分子親和力とが複雑に作用する結果、次のように反応して、樹脂1 l当り800 gものヨウ素を捕そく吸着できる。⁶⁾



そこで、図6の装置を用い、ヨウ素の形態と流速について検討を行った。

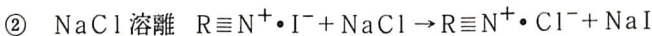
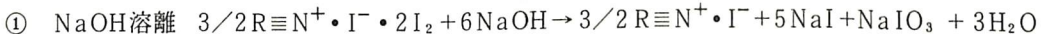
上の反応式から予想されるように、I⁻、I₂、I⁻+I₂のどの形態でも実際に捕そく吸着される。しかし、吸着の効率や次項で述べる溶離の場合を考えると、I₂として吸着させた方がはるかに有利である。

樹脂に通す流速は工業的には20~30m/hとされている。この場合、樹脂の能力の範囲内においては負荷の度合や、溶液濃度の大小はあまり関係せず、流速が極めて大きな影響を持つ。流速を遅くすれば吸着率は上昇するが効率面で問題がある。図7は、図6の装置で温泉水100 lを流した際の吸着率の変化である。60 lを通過しても80%の吸着率が安定して続いている。これらのことから、1ml/s（23.4m/h）は妥当な流速と判断した。

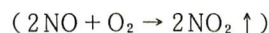
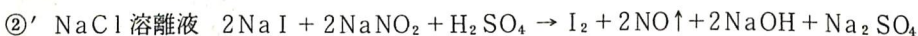
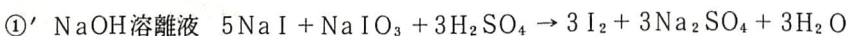
(5) 溶離・析出工程

a. 溶離・析出の原理

ヨウ素の溶離は8% NaOH溶液、10% NaCl溶液を用いて、次の2段階の過程で行なわれる。



上の反応により得られた①の溶液にはH₂SO₄を、②の溶液にはH₂SO₄、NaNO₂を加えると、更に次のように反応が進み、ヨウ素が生成する。



b. 反応の実際と効率化

温泉水10 lを通過させた樹脂から実際に溶離を試みた結果が表4である。約40mgのヨウ素が捕そく吸

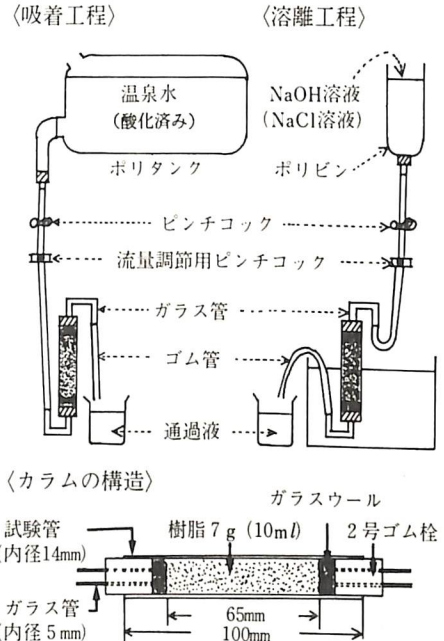


図6 ヨウ素を取り出す装置

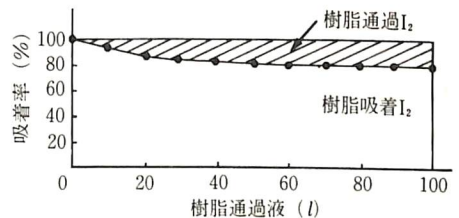


図7 流速1ml/sの場合の吸着率の変化

着されているのに、溶離されたのはわずか6mg (12%)に過ぎない。また I_2 の形態で吸着させたにもかかわらず、NaOHの溶離度がNaClに比べ極端に低いことも問題である。

先に述べたNaOHの溶離反応によれば、 I_2 は I^- 、 IO_3^- に変化している。したがって、カラムに上向流で流した場合、樹脂のイオン交換能力により、相当量のヨウ素が直ちに静電引力で再結合してしまうものと考えられる。このことは、 I^- の形態で吸着させた樹脂は、NaOH処理を行っても全く I^- を溶離しないことから確かめられる。したがって、溶離液をカラムの逆方向(下向流)で流せば、 I^- 、 IO_3^- の再結合をかなり防止できるものと考えられる。また、ヨウ素はイオンとして吸着されているのであるから、NaCl溶離をくり返せばイオン交換により、 I^- の回収率が高まるのは当然である。

これらのことを確かめたのが図8である。NaOH、NaCl溶液の2回分の合計の溶離度を表4と比べると、約2.2倍も増えている。またNaCl溶離をくり返せば、全体に溶離度が高まることになる。

(6) 再濃縮と単離の工程

NaOH及びNaCl溶離液を(5)の①'、②'のように反応させると、いずれの場合も生成した I_2 によって溶液が黄褐色を呈する。しかし、 I_2 の沈澱は生成してこない。もちろん、これは I_2 の生成量が少なく、飽和濃度(200mg I_2 /l)に達しなかったからである。図8の溶離度の最も高いNaClの2回目の溶離液の場合でさえも、 I_2 濃度は178mg/lしかになっていない。したがって、単体として取り出すには、更に濃縮操作を加える必要があることがわかった。その操作の概要は次のとおりである。

① 四塩化炭素(CCl_4)とNaOH溶液による濃縮

未飽和の I_2 溶液に少量の CCl_4 を加え、よく振り混ぜて I_2 を抽出する。

I_2 の CCl_4 溶液の全量に、更に1/5容位の8%NaOH溶液を加え、再び I^- と IO_3^- の形にする。

② ヨウ素の析出

I^- と IO_3^- の形で濃縮されたNaOH溶液に18N・ H_2SO_4 を加えて酸性にし、自然放置しておくで I_2 が析出沈降してくる。急ぐときは遠心分離(3,000回転、1分間)を行うとよい。 I_2 が沈降したら上澄みを除去し、次の③の操作に移る。

③ ヨウ素の単離

図9-aのようにして、沈降した I_2 を加熱昇華させると、初めは I_2 の赤紫色の気体が発生し、しばらくすると上の

表4 上向流による I_2 の溶離度
(温泉水10l使用)

	回	溶離液 (ml)	I_2 の量 (mg)	溶離度 (%)
NaOH 溶離	1	49	0.575	1.15
	2	49	0.250	0.50
NaCl 溶離	1	48	2.281	4.56
	2	48	2.269	4.54
計			5.904	11.81

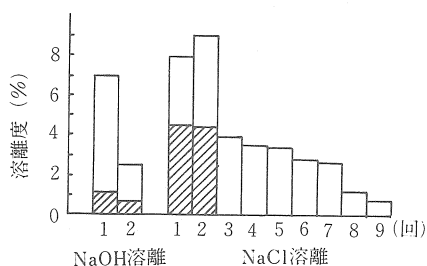


図8 下向流による I_2 の溶離度
(温泉水20l使用、斜線は表4の溶離度を示している。)

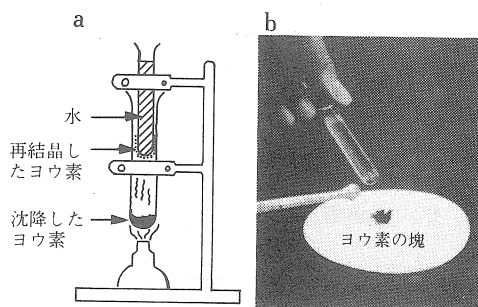


図9 単離方法(a)と得られたヨウ素の塊(b)

10m^lでは、ほとんど固まらず豆乳のままであった。20m^lでは固まるのに時間がかかり、柔らかすぎた。30m^l入れると、きめ細やかな固まりになり完全に豆腐になった。40~100m^lもほぼ同じように固まった。ニガリを作る場合のように濃縮操作が必要だと考えたが、豆乳の固まる過程で、ある種の濃縮作用が働くものと思われ、温泉水をそのまま入れれば良いことがわかった。また、大過剰に入れても、もめん豆腐なら固まり方に違いが見られなかった。なお、温度が低いとヨーグルト状になり、高過ぎると目の荒い豆腐になる。また、豆乳と温泉水の両方の温度を70~75℃に保っておくことが豆腐作りの大切な条件になる。以上のことから、乾燥大豆 200 g から得られる豆乳(約 1,000 m^l)を凝固させるのに必要な温泉水は約 300 m^lであることが確かめられた。次に約 1 l の豆腐の実際の作り方を述べる。

- | | |
|--|---|
| ① 大豆 200 g を 3 倍量の水につけて放置する。
(冬は 1 日, 夏は 8 時間くらい) | ⑦ ⑤の豆乳を 70~75℃に保ち、軽くかきまぜながら⑥の温泉水を加える。
(温泉水は加えすぎても良い) |
| ② 水を捨て、ミキサーで 4~5 分間細かく砕き、白色の粥状(呉)にする。 | ⑧ 10分間放置後、黄色の上澄み液を捨て、沈澱物をもめん布を敷いた型箱(木の箱に小さな穴をあけたもの)に入れて、おしをする。20分くらいで固まり、もめん豆腐ができる。 |
| ③ 総重量が原料大豆の重量の約10倍になるように水を加えてすすめる。 | ⑨ でき上がったら箱からとり出し、水に20分間つけておくと塩分がとれる。 |
| ④ 呉を加熱し、沸騰したら少量の水を加えて5分間煮沸する。 | |
| ⑤ もめん布に呉汁を入れてきつく絞り、豆乳を得る。 | |
| ⑥ 温泉水 300m ^l を煮沸後、70~75℃に保つ。 | |

5. お わ り に

化学の学習においては、物質の面白さを認識したり感じとったりすることが大切である。そのため、学習と身近な生活を関連づけていく努力は、今後、ますます重要になってくるであろう。その意味において、身近な温泉水からのヨウ素の単離や、温泉水を利用した豆腐作りを学習過程に位置づけていくことが、化学の学習をより興味深いものとしてくれるにちがいない。筆者自身、この研究を通じ、地域の温泉を見る目が変わったことは確かな事実である。

最後に、分析方法について、いろいろと御指導下さった県立衛生公害研究所及びヨウ素の製造について御助言下さった伊勢化学工業株式会社・黒埼工場の方々に厚くお礼申し上げる。

参考文献

- 堀川幸夫：東頸、松之山町松里地区における地下水と地質の関係について、新潟の自然第2集(1972)、P.179.
- 新潟県：新潟県地質図説明書、P.404~405.
- 半谷高久・小倉紀雄：水質調査法、丸善株式会社(1985)
- 日本規格協会：工場排水試験法 JIS K0102、日本工業標準調査会(1982)、P.102~103.
- 化学大辞典編集委員会：化学大辞典、2、共立出版株式会社(1975)、P.249~250.
- 清水 博・道地 祐：オルガノハイライト、15、(No.3)、P.151.
- 野崎 弘・藤代光雄：ヨウ素とその工業、東京電気大学出版部、P.150~153.
- 田村 仁 ほか：生き生きとした身につく化学の方策、新潟県立教育センター実践研究集録第23集理科(高等学校)編(1985)、P.48